Environment Canada
Environnement Canada
e de la
ion de
nnement

# Digest on Chlorinated Paraffins and the Environment

Canada

Economic and Technical Review
Report EPS 3-EP-83-3

Environmental Protection Programs Directorate
August 1983

44 48 50

## ENVIRONMENTAL PROTECTION SERVICE REPORT SERIES

Economic and Technical Review Reports relate to state-of-the-art reviews, library surveys, industrial inventories, and their associated recommendations where no experimental work is involved. These reports are undertaken either by an outside agency or by the staff of the Environmental Protection Service.

Other categories in the EPS series include such groups as Regulations, Codes, and Protocols; Policy and Planning; Technology Development; Surveillance; Training Manuals; Briefs and Submissions to Public Inquiries; and, Environmental Impact and Assessment.

Inquiries pertaining to Environmental Protection Service Reports should be directed to the Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa, Ontario, Canada, K1A 1C8.

# DIGEST ON CHLORINATED PARAFFINS AND THE ENVIRONMENT

R. Bisson
Commercial Chemicals Branch
Environmental Protection Programs Directorate
Environmental Protection Service
Environment Canada

EPS 3-EP-83-3

©Minister of Supply and Services Canada 1983
Cat. No. En 48-3 83-3E
ISBN 0-662-12734-X

## ABSTRACT

This document is an overview of the current state of knowledge concerning chlorinated paraffins. Properties, use-patterns, environmental levels, and fate and effects are covered.

**TABLE OF CONTENTS**


| | | Page |
|---|---|---|
| ABSTRACT | | i |
| LIST OF TABLES | | iv |
| CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS | | v |
| 1 | INTRODUCTION | 1 |
| 2 | IDENTIFICATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES | 2 |
| 3 | PRODUCTION AND USE-PATTERNS | 4 |
| 4 | ENVIRONMENTAL LEVELS | 6 |
| 5 | ENVIRONMENTAL FATE AND EFFECTS | 8 |
| REFERENCES | | 10 |

## LIST OF TABLES


| Table | | Page |
|---|---|---|
| 1 | REPRESENTATIVE EXAMPLES OF CHLORINATED PARAFFINS | 3 |
| 2 | COMPOSITION OF PARAFFINS OBTAINED BY DECHLORINATION OF DIFFERENT CHLORINATED PARAFFINS | 5 |

## CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

The main conclusions to be drawn from this review document on chlorinated paraffins can be summarized as follows:

- chlorinated paraffins are persistent chemicals and are thus capable of accumulating in the environment;
- in Canada, about one million kilograms of chlorinated paraffins are used per year;
- it is likely that chlorinated paraffins lost to the environment during their manufacture or use account for only a small fraction of the total consumption; a much larger fraction will enter into the environment as a constituent of plastics disposed of after service: mobilization of chlorinated paraffins from these plastics matrices into the open environment is likely to be a very slow process;
- chlorinated paraffins that become dispersed in the environment will tend to adsorb to soils and sediments, and this will result in reduced availability for uptake by biota;
- in toxicological studies, none of the results obtained suggest that significant biological effects would occur in organisms exposed to doses of chlorinated paraffins that are comparable to levels that have been detected in environmental samples.

On the basis of this review of the available information on chlorinated paraffins, there is yet no evidence that these substances should be of great concern in terms of adverse effects on the environment or on its biota (human health effects are not addressed in this document). Given that chlorinated paraffins are the object of an extensive testing program in the United States, it is suggested that any further assessment activities, as part of the Environmental Contaminants Program, be limited to the gathering of data on environmental levels in heavily industrialized areas and on trends in the amounts used domestically.

# 1 INTRODUCTION

The first official reference made to chlorinated paraffins under the Environmental Contaminants Act was in August 1980 with the publication of a Canada Gazette notice concerning a Canadian use-pattern survey of selected candidate chemicals (The Canada Gazette, 1980). On the basis of the information gathered through the survey and of published data about persistence, chlorinated paraffins were given the status of Category III chemicals in the 1982 List of Priority Chemicals (The Canada Gazette, 1982). This category includes those chemicals that are recognized as a potential threat to human health or the environment and those about which additional information is actively sought.

The present document provides an overview of the current state of knowledge drawn from the published literature concerning chlorinated paraffins. The following aspects, with particular reference to the Canadian situation, are addressed in this review: properties, use-patterns, environmental levels, and fate and effects. Human health effects of chlorinated paraffins are not addressed in this document. The main purpose of the review is to establish whether or not chlorinated paraffins should be considered an environmental concern at this point in time, and to make pertinent recommendations. More detailed information on chlorinated paraffins can be found in the various review articles that have been published (Zitko and Arsenault, 1974; Howard et al., 1975; Lindén and Svanberg, 1978; Svanberg and Lindén, 1979; Campbell and McConnell, 1980; Madeley and Birtley, 1980; Birtley et al., 1980).

## 2 IDENTIFICATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

In North America the appellation "chlorinated paraffins" designates mixtures of saturated chlorinated hydrocarbons obtained from the chlorination of petroleum wax fractions (Hardie, 1964). Chlorinated paraffins are identified collectively under the CAS number 63449-39-8; they consist of molecules that possess a linear skeleton of 10 to 30 carbon atoms and have chlorine contents that account for 40-70% of their weight. As illustrated by Table 1, commercial chlorinated paraffins are usually identified by a trade name followed by a number reflecting the chlorine percentage composition. There is quite an array of chlorinated paraffins offered in commerce, for each individual chlorinated paraffin usually corresponds to a mixture of isomers and congeners whose carbon skeletons belong to one of three main groups (in terms of chain length): $C_{10-13}$, $C_{14-17}$ and $C_{18-26}$. The degree of chlorination is another factor that can be varied. In this context, it is more appropriate to refer to average molecular formula and molecular weight for most chlorinated paraffins. The general average formula is $C_xH_{2x-y+2}Cl_y$ and the average molecular weights range between 300 and 1100. Analyses of chlorinated paraffins have shown that, in the case of molecules with a high chlorine percentage, the chlorine atoms are bound predominantly to vicinal carbon atoms of the alkyl chain (Weintraub and Mottern, 1965). The maximum chlorine content of roughly 70%, achieved under the conditions used for the production of commercial chlorinated paraffins, corresponds to alkanes bearing one chlorine atom bound to each carbon atom within the chain.

Although the length of the carbon chain and the degree of chlorination of chlorinated paraffins affect their physical properties, these substances are generally either viscous liquids or waxy solids and are coloured, mostly in the yellow range. Chlorinated paraffins are denser than water, they are lipophilic and they have a very low vapour pressure and a low water solubility. Values of octanol/water partition coefficients ($P_{oct}$) have been calculated for a few chlorinated paraffins from reverse phase chromatography data. Ranges of values of log $P_{oct}$ were reported and they cover the interval of 4.4 to 12.8 (Renberg et al., 1980).

Chlorinated paraffins are stable mixtures, but in aqueous conditions they can undergo slow hydrolysis or dehydrochlorination. When subjected to high temperatures they release HCl. This property is the basis of some of their main uses. Commercial chlorinated paraffins are often stabilized against decomposition by the addition of small quantities of substances that can act as acid acceptors.

TABLE 1 REPRESENTATIVE EXAMPLES OF CHLORINATED PARAFFINS[1]

| Name of Product[2] | | Chlorine Content (% by weight) | Carbon Skeleton | Average Molecular Formula | Specific Gravity[3] |
|---|---|---|---|---|---|
| Cereclor | 42 | 42 | $C_{22-26}$ | | 1.16 |
| | S45 | 45 | $C_{14-17}$ | | 1.16 |
| | 50LV | 49 | $C_{10-13}$ | | 1.19 |
| | 70 | 70 | $C_{23}$ | $C_{23}H_{26}Cl_{22}$ | 1.63 |
| | 70L | 70 | $C_{10-13}$ | | 1.55 |
| Chlorowax | 40 | 43 | - | $C_{24}H_{43}Cl_7$ | 1.17 |
| | 50 | 48 | - | | 1.23 |
| | 500C | 59 | - | $C_{12}H_{20}Cl_6$ | 1.35 |
| | 70 | 70 | - | $C_{24}H_{28}Cl_{22}$ | 1.66 |
| Witaclor | 163 | 62-64 | $C_{10-13}$ | | 1.43 @ 20°C |
| | 340 | 40-41 | $C_{14-17}$ | | 1.11-1.12 @ 20°C |
| | 544 | 43-45 | $C_{18-26}$ | | 1.17-1.19 @ 20°C |

(1) Information reproduced from Lindén and Svanberg (1978).
(2) Cereclor, Chlorowax and Witaclor are registered trademarks of Imperial Chemical Industries (ICI), Diamond Shamrock and Dynamit Nobel, respectively.
(3) Values given are for a temperature of 25°C, unless otherwise stated.

## 2 IDENTIFICATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

In North America the appellation "chlorinated paraffins" designates mixtures of saturated chlorinated hydrocarbons obtained from the chlorination of petroleum wax fractions (Hardie, 1964). Chlorinated paraffins are identified collectively under the CAS number 63449-39-8; they consist of molecules that possess a linear skeleton of 10 to 30 carbon atoms and have chlorine contents that account for 40-70% of their weight. As illustrated by Table 1, commercial chlorinated paraffins are usually identified by a trade name followed by a number reflecting the chlorine percentage composition. There is quite an array of chlorinated paraffins offered in commerce, for each individual chlorinated paraffin usually corresponds to a mixture of isomers and congeners whose carbon skeletons belong to one of three main groups (in terms of chain length): $C_{10-13}$, $C_{14-17}$ and $C_{18-26}$. The degree of chlorination is another factor that can be varied. In this context, it is more appropriate to refer to average molecular formula and molecular weight for most chlorinated paraffins. The general average formula is $C_xH_{2x-y+2}Cl_y$ and the average molecular weights range between 300 and 1100. Analyses of chlorinated paraffins have shown that, in the case of molecules with a high chlorine percentage, the chlorine atoms are bound predominantly to vicinal carbon atoms of the alkyl chain (Weintraub and Mottern, 1965). The maximum chlorine content of roughly 70%, achieved under the conditions used for the production of commercial chlorinated paraffins, corresponds to alkanes bearing one chlorine atom bound to each carbon atom within the chain.

Although the length of the carbon chain and the degree of chlorination of chlorinated paraffins affect their physical properties, these substances are generally either viscous liquids or waxy solids and are coloured, mostly in the yellow range. Chlorinated paraffins are denser than water, they are lipophilic and they have a very low vapour pressure and a low water solubility. Values of octanol/water partition coefficients ($P_{oct}$) have been calculated for a few chlorinated paraffins from reverse phase chromatography data. Ranges of values of log $P_{oct}$ were reported and they cover the interval of 4.4 to 12.8 (Renberg et al., 1980).

Chlorinated paraffins are stable mixtures, but in aqueous conditions they can undergo slow hydrolysis or dehydrochlorination. When subjected to high temperatures they release HCl. This property is the basis of some of their main uses. Commercial chlorinated paraffins are often stabilized against decomposition by the addition of small quantities of substances that can act as acid acceptors.

TABLE 1 REPRESENTATIVE EXAMPLES OF CHLORINATED PARAFFINS(1)

| Name of Product(2) | | Chlorine Content (% by weight) | Carbon Skeleton | Average Molecular Formula | Specific Gravity(3) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cereclor | 42 | 42 | $C_{22-26}$ | | 1.16 |
| | S45 | 45 | $C_{14-17}$ | | 1.16 |
| | 50LV | 49 | $C_{10-13}$ | | 1.19 |
| | 70 | 70 | $C_{23}$ | $C_{23}H_{26}Cl_{22}$ | 1.63 |
| | 70L | 70 | $C_{10-13}$ | | 1.55 |
| Chlorowax | 40 | 43 | - | $C_{24}H_{43}Cl_7$ | 1.17 |
| | 50 | 48 | - | | 1.23 |
| | 500C | 59 | - | $C_{12}H_{20}Cl_6$ | 1.35 |
| | 70 | 70 | - | $C_{24}H_{28}Cl_{22}$ | 1.66 |
| Witaclor | 163 | 62-64 | $C_{10-13}$ | | 1.43 @ 20°C |
| | 340 | 40-41 | $C_{14-17}$ | | 1.11-1.12 @ 20°C |
| | 544 | 43-45 | $C_{18-26}$ | | 1.17-1.19 @ 20°C |

(1) Information reproduced from Lindén and Svanberg (1978).
(2) Cereclor, Chlorowax and Witaclor are registered trademarks of Imperial Chemical Industries (ICI), Diamond Shamrock and Dynamit Nobel, respectively.
(3) Values given are for a temperature of 25°C, unless otherwise stated.

## 3 PRODUCTION AND USE-PATTERNS

Chlorinated paraffins are prepared industrially by the liquid phase chlorination of paraffinic feedstocks made up essentially of straight chain alkanes containing from 10 to 30 carbon atoms. The various feedstocks used differ only in that the carbon skeletons of their constituent alkanes fall in one of three ranges: $C_{10-13}$, $C_{14-20}$ and $C_{20-30}$. The chlorination process is an exothermic radical reaction that is usually carried out in the presence of no catalyst other than ultraviolet light and at a temperature of 100°C, producing hydrogen chloride and the chlorinated paraffins. The reaction conditions are adjusted to achieve a given level of chlorination of the starting material; the usual limits being around 40% and 70%. Normally the chlorination does not require the use of a solvent except for the preparation of chlorinated paraffins that have a high chlorine content, as they tend to be very viscous.

The results of Zitko's (1974) reductive dechlorination experiments on preparations of various chlorinated paraffins demonstrate clearly the complexity of these products as well as the variability in composition in the case of comparable products (see Table 2).

In Canada, Canadian Industries Ltd. (CIL) Cornwall, Ontario, is the sole producer of chlorinated paraffins. The production there is limited to a few members of the Cereclor™ family of products. Based on data gathered through a Canadian use-patterns survey conducted in 1980, it seems that the consumption of chlorinated paraffins in Canada has been fairly stable at about one million kg/yr over the past few years. This level of consumption will at least be maintained in the future, if not slightly increased.

On a volume basis, most chlorinated paraffins are used as: secondary plasticizers in PVC and other materials; flame retardants in numerous products, such as rubbers, plastics and paints; or extreme pressure additives in lubricating and metal cutting oils. There is a multitude of applications of chlorinated paraffins which accounts for the remaining volume.

Uses of chlorinated paraffins as flame retardants and high pressure additives are derived from their ability to release HCl upon heating. The HCl released in one case interferes with the radical process occurring in a flame, while in the other, the HCL reacts with metal surfaces to produce metal chlorides which have good lubricant properties. Although the information is limited, it appears that short chain ($C_{10-13}$) chlorinated paraffins are used in Canada on a much smaller scale in comparison to the medium and long chain analogs.

TABLE 2 COMPOSITION OF PARAFFINS OBTAINED BY DECHLORINATION OF DIFFERENT CHLORINATED PARAFFINS(1)

| Chlorinated Paraffins | $C_{21}$ | $C_{22}$ | $C_{23}$ | $C_{24}$ | $C_{25}$ | $C_{26}$ | $C_{27}$ | $C_{28}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Percent Composition | | | | | | | |
| Chloroparaffin, 40% | 4.5 | 10.0 | 15.7 | 19.3 | 18.5 | 15.3 | 9.8 | 6.7 |
| Chlorafin 40 | 3.7 | 8.2 | 14.0 | 17.5 | 19.2 | 17.4 | 12.4 | 7.6 |
| CP 40 | 3.9 | 9.1 | 14.9 | 19.2 | 19.8 | 18.0 | 15.1 | - |
| Cereclor 42 | 3.6 | 8.8 | 14.7 | 18.6 | 19.5 | 17.1 | 11.5 | 6.0 |
| Chloroparaffin, 50% | 7.4 | 14.9 | 20.7 | 23.1 | 19.9 | 14.0 | - | - |

(1) Information reproduced from Zitko (1974).

## 4 ENVIRONMENTAL LEVELS

Considering the principal applications of chlorinated paraffins, unless they are destroyed by incineration, it is likely that these substances will enter the environment either at the time of manufacture or use, or as a result of the disposal of products containing them. Since chlorinated paraffins have a very low volatility and are not involved in dispersive uses, they are not expected to be present at any significant level in the atmosphere. Entry into the environment is more likely to come from direct emissions into the aquatic medium via industrial and sewage treatment plant effluents in areas where chlorinated paraffins are used. The aquatic medium should also play an important role for the movement and dispersion of chlorinated paraffins that are mobilized in the environment. It has been predicted that a major portion of the environmental input of chlorinated paraffins is likely to remain in the aquatic environment adsorbed to various surfaces (Madeley and Birtley, 1980).

Most attempts to determine environmental levels of chlorinated paraffins have been hampered by the lack of an adequate analytical method. In general, although the results published so far indicate that chlorinated paraffins can be extracted with good recovery from various matrices, the analytical methods employed have been found to be of limited application, lacking in sensitivity and selectivity, and often being lengthy and tedious. One approach for the analysis of chlorinated paraffins has centered on the determination of the total chlorine content by microcoulometric (Zitko, 1974; Lombardo, 1975) or neutron activation analysis (Svanberg et al., 1978; Bengtsson et al., 1979). These methods have not been found to be applicable to the analysis of chlorinated paraffins in most environmental samples because of a lack of sensitivity as well as possible interference by other chlorinated substances such as PCBs and chlorinated pesticides. Gas-liquid chromatography has never been used extensively for the determination of chlorinated paraffins because these substances tend to decompose when heated at temperatures which would be required to overcome their very low volatility. A thin layer chromatography method has been developed and used with some success for the analysis of chlorinated paraffins in environmental samples; however, the method can only differentiate $C_{13-17}$ products from $C_{20-30}$ and is limited to products with certain chlorine contents (Hollies et al., 1979). Preliminary reports of analyses based on negative ion chemical ionization mass spectrometry have been published recently and they show good promise (Gjøs and Gustavsen, 1982).

To this date, there has been no report concerning levels of chlorinated paraffins in the Canadian environment. The only published information in regard to environmental levels pertains to the situation in the U.K. and Japan. Campbell and McConnell (1980) have reported levels of chlorinated paraffins in various components of the aquatic environment - water, sediments and biota. The samples analysed were collected in areas remote from or close to industry. In general, the $C_{20-30}$ products were detected less often and at lower levels than the $C_{10-20}$ analogs. Many samples of marine water and underlying sediments did not reveal any detectable level of chlorinated paraffins. When detected, however, levels ranged between 0.5 and 4 ppb in water and up to 0.5 ppm in the sediments. In fresh or non-marine waters and associated sediments taken from water bodies receiving industrial effluents, chlorinated paraffins were detected at levels of 1-6 ppb and 1-10 ppm, respectively. The higher levels detected in sediments have been attributed to the rapid adsorption of chlorinated paraffins on solids, once they reached the aquatic environment. Chlorinated paraffins were detected in some samples of aquatic organisms and eggs of aquatic birds; however, the levels did not exceed 1 ppm in most cases, except for those samples obtained close to industrial effluents in which case the levels reached 6-12 ppm. Fragmentary information has been published on levels of chlorinated paraffins in the Japanese environment (Department of Environmental Health, 1981). These substances were not detected in any of the 51 water samples analysed while about half of the samples of associated sediments showed levels of 0.6 to 10 ppm.

## 5 ENVIRONMENTAL FATE AND EFFECTS

Based on the properties of chlorinated paraffins, it has been predicted that upon entering into the environment they will tend to become adsorbed to surfaces, making them less available for uptake by biota. Considering their chemical properties, chlorinated paraffins are expected to be fairly resistant to chemical degradation, but there is evidence that they can undergo at least partial degradation through photochemical and/or biological processes. Zitko (1977) has reported the disappearance of chlorinated paraffins added to sediments, this occurring more rapidly under anaerobic than under aerobic conditions. Studies carried out by Madeley (1980) on the microbial degradation of various chlorinated paraffins have established that degradation proceeds faster and to a larger extent if acclimatized microorganisms are used and when the chlorinated paraffins have a short carbon chain and a chlorination level not exceeding 50%.

The uptake of chlorinated paraffins by aquatic biota was reported initially by Zitko (1974) and Lombardo (1975), and later confirmed through more elaborate studies. Bengtsson's (1979, 1982) experiments showed that the uptake of chlorinated paraffins by bleaks (fish) (*Alburnus alburnus*) exposed to contaminated water or food occurs more readily in the case of products possessing a short carbon chain and a low level of chlorination. Upon termination of the exposure, depuration was observed. In feeding studies (Madeley and Birtley, 1980), where common mussels and rainbow trout were exposed to Cereclor 42 (a long chain chlorinated paraffin with 42% chlorination), the uptake of the product by both organisms was observed, although at a much lower level in the case of mussels. In both cases, a termination of exposure was accompanied by elimination of the contaminant, while evidence of some metabolism of the substance in trout was also observed. More evidence of the metabolism of chlorinated paraffins is provided by the results of Biessman's (1982) experiments on the distribution and metabolism of two synthetic polychlorinated alkanes fed to Japanese quail; the length of the carbon chain and/or the degree of chlorination of the test substances were found to affect the rate of their metabolism. In most of the uptake studies carried out with fish, behavioural changes in the exposed fish were reported and found to last as long as the exposure was maintained. Although the uptake of chlorinated paraffins has been observed in aquatic, avian and terrestrial (mammalian) organisms, there has been no report of bioaccumulation or biomagnification in any food chain.

To this date, there has been no data published linking environmental levels of chlorinated paraffins with biological effects. However, the results of a significant

number of toxicological studies involving these substances have appeared in the literature, and most of this work has been carried out by groups in the U.K., Sweden and Norway. The various lethality data that have been reported indicate a low acute and subacute toxicity for various chlorinated paraffins. For instance, oral $LD_{50}$ values exceeding 4 g/kg and in some cases 10 g/kg were reported for rats (Birtley et al., 1980) and values exceeding 1 g/kg and 24 g/kg for ducks and pheasants (Madeley and Birtley, 1980), respectively. Generally, whenever biological effects were observed in conjunction with exposure studies on mice (Lundberg, 1979) or rats (Nilsen and Toftgård, 1981; Nilsen, 1981; Ahotupa, 1982), the liver was found to be the prime target organ and high doses (g/kg) of chlorinated paraffins had been used. As well, in most studies, the short carbon chain chlorinated paraffins consistently elicited a stronger response than the long carbon chain analogs and the degree of chlorination of the paraffins was also suspected of affecting the response. Some chlorinated paraffins were tested for their mutagenic potential and they were found to be non-mutagenic (Birtley et al., 1980; Meijer et al., 1982). In exposure studies of bleaks to various chlorinated paraffins (Lindén, 1979), 96-h $LC_{50}$ values exceeding 5 g/L and in some cases 10 g/L were established.

Additional data about effects of chlorinated paraffins will become available in future months as a result of a two level testing program currently underway in the United States under the sponsorship of "The Chlorinated Paraffins Consortium" (Federal Register, 1982).

**REFERENCES**

Ahotupa, M., et al., J. Appl. Toxicol., 2, 47 (1982).

Bengtsson, B.E. and E.B. Ofstad, Ambio, 11, 38 (1982).

Bengtsson, B.E., O. Svanberg and E. Lindén, Ambio, 8, 121 (1979).

Biessmann, A., I. Brandt and P.O. Darnerud, Env. Poll. "A", 28, 109 (1982).

Birtley, R.D.N., et al., Tox. and Appl. Pharm., 54, 514 (1980).

Campbell, I. and G. McConnell, Env. Sci. and Tech., 14, 1209 (1980).

Department of Environmental Health, "Environmental Monitoring of Chemicals", Environmental Agency, Japan, pp. 9 and 14-17 (1981).

Federal Register, 47, 1017 (1982).

Gjøs, N. and K.O. Gustavsen, Anal. Chem., 54, 1316 (1982).

Hardie, D.W.F., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Vol. 5, 231 (1964).

Hollies, J.I., et al., Anal. Chem. Acta, 111, 201 (1979).

Howard, P.H., J. Santodonato and J. Saxena, "Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Chlorinated Paraffins", U.S. Environmental Protection Agency, Report No. 560/2-75-007, Washington, D.C. (1975).

Lindén, E. and O. Svanberg, "Chlorinated Paraffins in the Environment - A Literature Survey", Swedish Environment Protection Board, Solna, Sweden (1978).

Lindén, E., et al., Chemos, 8, 843 (1979).

Lombardo, P., J.L. Dennison and W.W. Johnson, J. Ass. Off. Anal. Chem., 58, 707 (1975).

Lundberg, P., International Symposium on Microsomes and Drug Oxidations, Vol. 2, Acad. Press, pp. 853-56 (1979).

Madeley, J.R. and R.D.N. Birtley, Env. Sci. and Tech., 14, 1215 (1980).

Meijer, J., et al., Adv. Exp. Med. and Biol., 136 (Part A), 821 (1982).

Nilsen, O.G. and R. Toftgård, Arch. Toxicol., 47, 1 (1981).

Nilsen, O.G., et al., Arch. Toxicol., 49, 1 (1981).

Renberg, L., G. Sundström and K. Sundh-Nygård, Chemos., 9, 683 (1980).

Svanberg, O., B.E. Bengtsson and E. Lindén, Ambio, 7, 65 (1978).

Svanberg, O. and E. Lindén, Ambio, 8, 206 (1979).

The Canada Gazette Part I, pp. 5040-5053 (August 23, 1980).

The Canada Gazette Part I, pp. 431-436 (January 16, 1982).

Weintraub, L. and H.O. Mottern, I & EC Product, Research and Development, 4, 99 (1965).

Zitko, V., Bull. Env. Contam. Toxicol., 12, 406 (1974).

Zitko, V., J. Ass. Off. Anal. Chem., 57, 6 (1974).

Zitko, V. and E. Arsenault, "Chlorinated Paraffins: Properties, Uses and Pollution Potential", Technical Report No. 491, Fisheries and Marine Services, St. Andrews, N.B. (1974).

Zitko, V. and E. Arsenault, Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Part 2, I.H. Suffet, Ed., John Wiley and Sons, Inc., pp. 409-418 (1977).

Environnement Canada
Service de la protection de l'environnement

Environment Canada
Environmental Protection Service

# Les paraffines chlorées et l'environnement Sommaire

Canada

Analyse économique et technique
Rapport SPE 3-EP-83-3

Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Août 1983

## LES RAPPORTS DU SERVICE DE LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

Les rapports d'analyse économique et technique font le point sur l'état des connaissances, présentent des études bibliographiques et des inventaires industriels et comportent des recommandations afférentes, dans la mesure où celles-ci n'impliquent aucune recherche expérimentale. La préparation des rapports peut être confiée soit au personnel du Service de la protection de l'environnement, soit à des entreprises ou organismes dont il sollicite les services.

Le Service publie nombre d'autres rapports dans les collections suivantes: Règlements, codes et méthodes d'analyse, Politique et planification, Développement des techniques, Surveillance, Exposés et mémoires soumis à des enquêtes publiques, Évaluation des incidences sur l'environnement et Guides de formation.

Pour tout renseignement, prière de s'adresser au Service de la protection de l'environnement, ministère de l'environnement, Ottawa, (Ontario) Canada, K1A 1C8.

# LES PARAFFINES CHLORÉES ET L'ENVIRONNEMENT. SOMMAIRE

R. Bisson
Produits chimiques commerciaux
Direction générale des programmes de protection de l'environnement
Service de la protection de l'environnement
Environnement Canada

EPS 3-EP-83-3F

Publication distribuée par le ministère de l'Environnement, Ottawa, K1A 1C8

Édition française de
*Digest on Chlorinated Paraffins and the Environment*
préparée par le Module d'édition française du ministère de l'Environnement

© Ministre des Approvisionnements et Services Canada 1983
N° de cat. En 48-3/83-3F
ISBN 0-662-92237-9

## RÉSUMÉ

Le présent rapport fait le point des connaissances actuelles sur les paraffines chlorées, leurs propriétés, leurs usages, leurs concentrations dans l'environnement ainsi que leur devenir et leurs effets.

## TABLE DES MATIÈRES

**Résumé** III
**Liste des tableaux** VI
**Conclusions et recommandations** VII

1 Introduction 1
2 Nature et propriétés physico-chimiques 2
3 Production et usage 4
4 Concentrations dans l'environnement 6
5 Devenir et effets dans l'environnement 7

**Références** 8

## LISTE DES TABLEAUX


| | | |
|---|---|---|
| 1 | Exemples de paraffines chlorées | 2 |
| 2 | Composition de paraffines obtenues par déchloration de différentes paraffines chlorées | 4 |

## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les principales conclusions à tirer du présent rapport peuvent se résumer comme suit:

- rémanentes, les paraffines chlorées sont donc susceptibles de s'accumuler dans l'environnement;
- au Canada, on en utilise $10^6$ kg par année;
- il est probable que les paraffines chlorées perdues dans l'environnement au cours de leur fabrication ou de leur utilisation ne comptent que pour une petite fraction de la consommation totale; une fraction beaucoup plus grande pénètre dans l'environnement comme constituant des plastiques éliminés après usage: sa libération de ces matrices plastiques serait très lente;
- les paraffines chlorées dispersées dans l'environnement tendent à s'adsorber sur les particules du sol et des sédiments, ce qui en réduit les possibilités d'absorption par les organismes vivants;
- d'après les études toxicologiques, rien ne permet de croire que les organismes exposés à des doses de paraffines chlorées comparables aux concentrations décelées dans l'environnement subiraient des effets biologiques notables.

Sur la foi des renseignements dont on dispose, on n'a pas à s'inquiéter beaucoup des effets nuisibles des paraffines chlorées sur l'environnement ou les organismes vivants (les effets sur la santé de l'homme n'étant pas traités dans le présent document). Comme ces substances sont l'objet d'un vaste programme d'essai aux États-Unis, il est proposé que, dans l'avenir immédiat, le Programme sur les contaminants de l'environnement se limite au recueil de données sur les concentrations de paraffines chlorées dans les régions fortement industrialisées et sur les tendances de leur consommation au Canada.

# 1 INTRODUCTION

La première mention officielle des paraffines chlorées dans le cadre de la *Loi sur les contaminants de l'environnement* date d'août 1980, dans un avis de la *Gazette du Canada* concernant une étude des utilisations, au pays, de certains produits chimiques (*Gazette du Canada*, 1980). Suite à cette étude et à la publication de données sur leur rémanence, les paraffines chlorées ont été classées comme produits chimiques de catégorie III dans la liste des produits chimiques d'intérêt prioritaire de 1982 (*Gazette du Canada*, 1982). Cette catégorie comprend les produits reconnus pour le danger qu'ils présentent pour la santé ou l'environnement et ceux au sujet desquels on tente d'obtenir plus d'information.

Le présent document fait le point des connaissances tirées des publications sur les paraffines chlorées, notamment sur leurs propriétés, leurs usages, leurs concentrations dans l'environnement, leur devenir et leurs effets, au Canada surtout. Les effets sur la santé ne sont pas traités, car il s'agissait surtout d'établir si ces matières doivent actuellement être considérées comme une menace pour l'environnement et de faire les recommandations appropriées. Des renseignements plus détaillés peuvent être trouvés dans les divers rapports de synthèse publiés (Zitko et Arsenault, 1974; Howard *et al.*, 1975; Lindén et Svanberg, 1978; Svanberg et Lindén, 1979; Campbell et McConnell, 1980; Madeley et Birtley, 1980; Birtley *et al.*, 1980).

## 2 NATURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

En Amérique du Nord, on désigne sous le nom de "paraffines chlorées" des mélanges d'hydrocarbures chlorés saturés qui résultent de la chloration des cires de pétrole (Hardie, 1964). Collectivement, ces paraffines portent le numéro CAS 63449-39-8; ce sont des molécules à squelette linéaire, constitué de 10 à 30 atomes de carbone, et dont le pourcentage en poids du chlore varie de 40 p. 100 à 70 p. 100. Comme on le montre au tableau 1, celles qu'on trouve dans le commerce portent habituellement un nom commercial suivi d'un nombre qui traduit le pourcentage de chlore constitutif; leur variété est assez grande, car à chacune correspond habituellement un mélange d'isomères et d'homologues dont les chaînes carbonées appartiennent à l'un des trois groupes suivants: $C_{10-13}$, $C_{14-17}$ et $C_{18-26}$. Le degré de chloration est un autre facteur variable. Par conséquent, il convient mieux, dans la plupart des cas, de parler de formule moléculaire et de poids moléculaire moyens. Ainsi, en général, la formule moléculaire moyenne est $C_xH_{2x-y+2}Cl_y$, et la gamme des poids moléculaires moyens va de 300 à 1100. Dans le cas des molécules fortement chlorées, l'analyse montre que les atomes de chlore sont liés surtout à des atomes voisins de carbone de la chaîne alcoyle (Weintraub et Mottern, 1965). Le taux maximal de chlore, atteint dans les conditions industrielles de fabrication est d'environ 70 p. 100, et il correspond aux alcanes dont chaque carbone porte un chlore.

TABLEAU 1 EXEMPLES DE PARAFFINES CHLORÉES

| Nom* | | Pourcentage de chlore en poids | Nombre de carbones dans la chaîne | Formule moléculaire moyenne | Densité ** |
|---|---|---|---|---|---|
| Cereclor | 42 | 42 | 22 à 26 | | 1,16 |
| | S45 | 45 | 14 à 17 | | 1,16 |
| | 50LV | 49 | 10 à 13 | | 1,19 |
| | 70 | 70 | 23 | $C_{23}H_{26}Cl_{22}$ | 1,63 |
| | 70L | 70 | 10 à 13 | | 1,55 |
| Chlorowax | 40 | 4[illegible] | - | $C_{24}H_{43}Cl_7$ | 1,17 |
| | 50 | 48 | - | | 1,23 |
| | 500C | 59 | - | $C_{12}H_{20}Cl_6$ | 1,35 |
| | 70 | 70 | - | $C_{24}H_{28}Cl_{22}$ | 1,66 |
| Witaclor | 163 | 62 à 64 | 10 à 13 | | 1,43 à 20°C |
| | 340 | 40 à 41 | 14 à 17 | | 1,11 à 1,12 à 20°C |
| | 544 | 43 à 45 | 18 à 26 | | 1,17 à 1,19 à 20°C |

*Source*: Tiré de Lindén et Svanberg, 1978.

* Cereclor, Chlorowax et Witaclor sont des marques déposées d'Imperial Chemical Industries (ICI), de Diamond Shamrock et de Dynamit Nobel, respectivement.

** À moins d'indications contraires, elle est mesurée à 25°C.

Même si la longueur de la chaîne carbonée et le degré de chloration influent sur leurs propriétés physiques, les paraffines chlorées sont généralement soit visqueuses, soit cireuses, et leur couleur est surtout voisine du jaune. Plus denses que l'eau, lipophiles et peu hydrosolubles, elles possèdent une pression de vapeur très faible. Pour quelques-unes, on a calculé les coefficients de partage entre l'octanol et l'eau ($P_{oct}$) à partir de données obtenues par chromatographie en phase inversée. La gamme des log $P_{oct}$ s'étend de 4,4 à 12,8 (Renberg *et al.*, 1980).

Les paraffines chlorées sont des mélanges stables, mais en milieu aqueux, elles peuvent subir une hydrolyse ou une déshydrochloration lentes. À haute température, elles libèrent du HCl. Cette propriété est à l'origine de certains de leurs principaux usages. Les paraffines chlorées industrielles sont souvent stabilisées par de petits ajouts de substances qui peuvent agir comme accepteurs d'acide.

## 3 PRODUCTION ET USAGES

Les paraffines chlorées sont fabriquées industriellement par chloration en phase liquide de matières premières paraffiniques, constituées essentiellement d'alcanes non ramifiés en $C_{10}$ à $C_{30}$. Les différents produits de départ ne diffèrent que par le fait que leur squelette fait partie des trois catégories suivantes: $C_{10-13}$, $C_{14-20}$ et $C_{20-30}$. Radicalaire et exothermique, la réaction n'a habituellement pas d'autre catalyseur que la lumière ultraviolette, a lieu à 100°C et en plus des paraffines chlorées donne du chlorure d'hydrogène. Ses conditions sont réglées pour une chloration donnée des matières de départ, dont les limites habituelles se situent entre 40 p. 100 et 70 p. 100. Normalement elle n'exige aucun solvant, sauf lorsqu'il s'agit de préparer des paraffines fortement chlorées, très visqueuses.

Par ses expériences de déchloration par réduction de préparations de diverses paraffines chlorées, Zitko (1974) a montré la complexité de ces produits ainsi que la variété de la composition de produits comparables (voir le tableau 2).

TABLEAU 2 COMPOSITION DE PARAFFINES OBTENUES PAR DÉCHLORATION DE DIFFÉRENTES PARAFFINES CHLORÉES

| Paraffines chlorées | $C_{21}$ | $C_{22}$ | $C_{23}$ | $C_{24}$ | $C_{25}$ | $C_{26}$ | $C_{27}$ | $C_{28}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | (pourcentage) | | | | |
| Chloroparaffine, 40 % | 4,5 | 10,0 | 15,7 | 19,3 | 18,5 | 15,3 | 9,8 | 6,7 |
| Chlorafin 40 | 3,7 | 8,2 | 14,0 | 17,5 | 19,2 | 17,4 | 12,4 | 7,6 |
| CP 40 | 3,9 | 9,1 | 14,9 | 19,2 | 19,8 | 18,0 | 15,1 | - |
| Cereclor 42 | 3,6 | 8,8 | 14,7 | 18,6 | 19,5 | 17,1 | 11,5 | 6,0 |
| Chloroparaffine, 50 % | 7,4 | 14,9 | 20.7 | 23,1 | 19,9 | 14,0 | - | - |

*Source*: Tiré de Zitko (1974).

Au Canada, Canadian Industries Ltd. (C.I.L.), à Cornwall, Ontario, est le seul producteur de paraffines chlorées. Encore ne s'agit-il que de quelques membres de la famille des Cereclor™. D'après une étude de leurs utilisations, réalisée en 1980, il semble que la consommation annuelle de paraffines chlorées au Canada a été assez stable au cours des quelques dernières années, soit environ $10^6$ kg. Elle pourrait encore le rester, si elle n'augmente pas un peu.

Si on se base sur le volume, les principales utilisations de la plupart des paraffines chlorées sont: comme plastifiants secondaires dans les chlorures de polyvinyle et d'autres matériaux, comme produits retardant la transmission de la combustion (R.T.C.) dans de nombreux produits tels que les élastomères, les plastiques et les peintures ou comme additifs pour pressions extrêmes dans les huiles de graissage et de coupe. Une foule d'autres applications comptent pour le reste.

Les usages comme produits R.T.C. et additifs pour hautes pressions découlent de leur aptitude à dégager du HCl à la chaleur. Dans le premier cas, le HCl intervient dans les processus radicalaires de la flamme, dans l'autre, il réagit avec les surfaces métalliques pour produire des chlorures métalliques aux bonnes propriétés lubrifiantes. Même si on dispose de peu de renseignements, il semble qu'au Canada les paraffines chlorées à chaîne courte ($C_{10-13}$) sont beaucoup moins utilisées que leurs homologues supérieurs.

## 4 CONCENTRATIONS DANS L'ENVIRONNEMENT

Compte tenu de leurs principales utilisations, et à moins qu'elles ne soient détruites par incinération, il est probable que les paraffines chlorées s'introduisent dans l'environnement soit au moment de leur fabrication ou de leur utilisation, soit consécutivement à l'élimination de produits qui en contiennent. Comme elles sont très peu volatiles et que leur utilisation ne donne pas lieu à leur dispersion, elles ne devraient pas se trouver en concentrations notables dans l'atmosphère. Il est plus plausible qu'elles se retrouvent dans l'environnement par le truchement de rejets directs dans le milieu aquatique, les effluents des industries ou des usines d'épuration, dans les régions où elles sont utilisées. Le milieu aquatique devrait aussi contribuer beaucoup à leur transport et à leur dispersion. Une fraction importante devrait subsister dans le milieu aquatique, adsorbée sur divers substrats (Madeley et Birtley, 1980).

L'absence d'une méthode d'analyse adéquate a nui à la plupart des tentatives de dosage des paraffines chlorées dans l'environnement. En général, même si les résultats publiés jusqu'ici montrent que ces composés s'extraient relativement bien de leurs différentes matrices, les méthodes employées se sont révélées d'utilité limitée, peu sensibles et peu sélectives et souvent d'exécution longue et fastidieuse. Une percée a été tentée avec le dosage du chlore total par microcoulométrie (Zitko, 1974; Lombardo, 1975) ou par activation neutronique (Svanberg *et al.* 1978; Bengtsson *et al.*, 1979). Ces méthodes se sont avérées souvent inutilisables dans le cas d'échantillons prélevés dans l'environnement à cause de leur manque de sensibilité ainsi que de l'interaction d'autres matières chlorées telles que les B.P.C. et les pesticides chlorés. La chromatographie en phase gazeuse ne s'est jamais imposée, car ces substances tendent à se décomposer aux températures requises pour surmonter leur très faible volatilité. La chromatographie sur couche mince a donné quelques résultats; toutefois, elle ne permet que de différencier les produits en $C_{13-17}$ de ceux en $C_{20-30}$ et se limite à des produits d'une certaine teneur en chlore (Hollies *et al.*, 1979). D'après des résultats provisoires récents, la spectrométrie de masse par ionisation chimique négative laisse entrevoir des promesses (Gjøs et Gustavsen, 1982).

Jusqu'à ce jour, aucun rapport n'a été publié sur les concentrations de paraffines chlorées dans l'environnement canadien. Les seules données publiées portent sur le Royaume-Uni et le Japon. Campbell et McConnell (1980) citent certaines concentrations dans divers éléments du milieu aquatique (eau, sédiments et organismes vivants) de régions plus ou moins industrialisées. En général, les produits en $C_{20-30}$ sont décelés moins souvent et à des concentrations inférieures à celles des analogues en $C_{10-20}$. Beaucoup d'échantillons d'eau de mer et de leurs sédiments n'ont livré aucune concentration décelable de paraffines chlorées. Toutefois, les concentrations décelées allaient de 0,5 à 4 milliardièmes dans l'eau et jusqu'à 0,5 millionième dans les sédiments. Dans les eaux douces ou non marines et leurs sédiments exposés à des effluents industriels, les concentrations décelées allaient de 1 à 6 milliardièmes et de 1 à 10 millionièmes respectivement. Les concentrations maximales trouvées dans les sédiments ont été attribuées à l'adsorption rapide des paraffines chlorées dès leur arrivée dans le milieu aquatique sur les matières solides. Elles ont été décelées chez certains organismes aquatiques et les oeufs d'oiseaux aquatiques, sans dépasser le millionième dans la plupart des cas, sauf à proximité étroite des exutoires industriels, auquel cas elles ont atteint de 6 à 12 millionièmes. Des renseignements fragmentaires ont été publiés sur les concentrations de paraffines chlorées au Japon (Department of Environmental Health, 1981), qui sont nulles dans les échantillons d'eau et varient de 0,6 à 10 millionièmes dans la moitié des échantillons de leurs sédiments.

## 5 DEVENIR ET EFFETS DANS L'ENVIRONNEMENT

D'après leurs propriétés, les paraffines chlorées devraient, dès leur entrée dans l'environnement, s'adsorber sur les surfaces, ce qui les soustrait à l'absorption par les organismes vivants. Compte tenu de leurs propriétés chimiques, elles devraient résister assez bien à la dégradation chimique, mais il semble qu'elles peuvent subir au moins une dégradation photochimique ou biologique partielle. Zitko (1977) signale la disparition de paraffines chlorées ajoutées aux sédiments, phénomène plus rapide en anaérobiose qu'en aérobiose. D'après Madeley (1980), la dégradation microbienne des diverses paraffines chlorées est plus rapide et plus générale si on se sert de micro-organismes acclimatés et lorsque les paraffines chlorées sont à chaîne courte et contiennent moins de 50 p. 100 de chlore.

L'absorption des paraffines chlorées par les organismes aquatiques a d'abord été signalée par Zitko (1974) et Lombardo (1975), puis confirmée par des études plus complexes. Bengtsson (1979, 1982) a montré que l'absorption des paraffines chlorées par l'ablette (*Alburnus alburnus*), exposée à de l'eau ou à de la nourriture contaminée se fait plus facilement si les produits sont à chaîne courte et peu chlorés. À la fin de l'exposition, on observe une dépuration. Chez des moules communes et la truite arc-en-ciel soumises à un régime contenant du Cereclor 42 (une paraffine en $C_{20-30}$ à longue chaîne et à chloruration de 42 p. 100), il y a eu absorption, quoique plus faible chez la moule (Madeley et Birtley, 1980). Dans les deux cas, à la fin de la période d'exposition, il y a eu élimination du contaminant, même si on a observé des signes d'un certain métabolisme de la substance chez la truite. Les résultats des expériences de Biessman (1982) sur la répartition et le métabolisme de deux alcanes polychlorés de synthèse donnés en nourriture à la caille japonaise confirment le métabolisme des paraffines chlorées; la longueur du squelette carboné et le degré de chloration de ces alcanes influaient sur l'intensité du métabolisme. Dans la plupart des études de l'absorption chez le poisson, on a observé des modifications du comportement, qui duraient le temps de l'exposition. Même si l'absorption de paraffines chlorées a été observée chez les organismes aquatiques, aviens et terrestres (mammifères), on n'a signalé ni bio-accumulation ni bio-amplification dans aucune des chaînes trophiques.

Jusqu'à ce jour, aucune donnée publiée n'a corrélé les concentrations des paraffines chlorées trouvées dans l'environnement à des effets biologiques. Toutefois, les résultats d'un nombre important d'études toxicologiques ont été publiés, et la plupart de ces travaux ont été réalisés par des équipes anglaises, suédoises et norvégiennes; ils montrent que les diverses paraffines chlorées ont une toxicité aiguë et subaiguë faible. Par exemple, la $D.L._{50}$ par voie orale dépasse 4 g/kg et parfois 10 g/kg chez le rat (Birtley *et al.*, 1980) et 1 g/kg et 24 g/kg chez les canards et les faisans (Madeley et Birtley, 1980), respectivement. En général, toutes les fois que des effets biologiques ont été observés chez la souris (Lundberg, 1979) ou le rat (Nilsen et Toftgård, 1981; Nilsen, 1981; Ahotupa, 1982), le foie s'est révélé la première cible, et des doses élevées (g/kg) avaient été utilisées. De même, dans la plupart des études, les paraffines chlorées à chaîne carbonée courte ont constamment provoqué une réaction plus forte que leurs analogues à chaîne longue, et on soupçonnait que le degré de chloration influait sur les réactions observées. Des essais de mutagénicité sur quelques paraffines chlorées ont donné des résultats négatifs (Birtley *et al.*, 1980; Meijer *et al.*, 1982). Chez l'ablette exposée à diverses paraffines chlorées (Lindén, 1979), des $C.L._{50}$ après 96 h de plus de 5 g/l et parfois de 10 g/l ont été déterminées.

Les effets des paraffines chlorées seront mieux connus dans les mois à venir, grâce à un programme d'essais actuellement en cours aux États-Unis pour le compte du Chlorinated Paraffins Consortium (*Federal Register*, 1982).

## RÉFÉRENCES

AHOTUPA, M. *et al.*, 1982. *J. Appl. Toxicol.*, vol. 2, p. 47.

BENGTSSON, B.E. et E.B. OFSTAD, 1982. *Ambio*, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, vol. 11, p. 38.

BENGTSSON, B.E., O. SVANBERG et E. LINDÉN, 1979. *Ambio*, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, vol. 8, p. 121.

BIESSMANN, A., I. BRANDT et P.O. DARNERUD, 1982. *Env. Poll. "A"*, vol. 28, p. 109.

BIRTLEY, R.D.N. *et al.*, 1980. *Toxicology and Applied Pharmacology*, New York, vol. 54, p. 514.

CAMPBELL, I. et G. McCONNELL, 1980. *Environmental Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, vol. 14, p. 1209.

Department of Environmental Health, 1981. *Environmental Monitoring of Chemicals*, Environmental Agency, Japon, pp. 9, 14-17.

*Federal Register*, 1982, vol. 47, p. 1017.

*Gazette du Canada*, partie I, 23 août 1980, pp. 5040-5053.

*Gazette du Canada*, partie I, 16 janvier 1982, pp. 431-436.

GJØS, N. et K.O. GUSTAVSEN, 1982. *Analytical Chemistry*, vol. 54, p. 1316.

HARDIE, D.W.F., 1964. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2e édition, John Wiley and Sons, vol. 5, p. 231.

HOLLIES, J.I. *et al.*, 1979. *Analytica Chimica Acta*, vol. 111, p. 201.

HOWARD, P.H., J. SANTODONATO et J. SAXENA, 1975. *Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Chlorinated Paraffins*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington (D.C.), Report No. 560/2-75-007.

LINDÉN, E. et O. SVANBERG, 1978. *Chlorinated Paraffins in the Environment - A Literature Survey*. Swedish Environment Protection Board, Solna, Suède.

LINDÉN, E. *et al.*, 1979. *Chemos.*, no 8, p. 843.

LOMBARDO, P. J.L. DENNISON et W.W. JOHNSON, 1975. *Association of Official Analytical Chemists. Journal*, vol. 58, p. 707.

LUNDBERG, P., 1979. *International Symposium on Microsomes and Drug Oxidations*, vol. 2, Acad. Press, pp. 853-856.

MADELEY, J.R. et R.D.N. BIRTLEY, 1980. *Environmental Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, vol. 14, p. 1215.

MEIJER J. *et al.*, 1982. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, New York, vol. 136 (part A), p. 821.

NILSEN, O.G. et R. TOFTGÅRD, 1981. *Archives of Toxicology*, Berlin, vol. 47, p. 1.

NILSEN, O.G. *et al.*, 1981. *Archives of Toxicology*, vol. 49, p. 1.

RENBERG, L., G. SUNDSTRÖM et K. SUNDH-NYGÅRD, 1980. *Chemos.*, vol. 9, p. 683.

SVANBERG, O., B.E. BENGTSSON et E. LINDÉN, 1978. *Ambio*, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, vol. 7, p. 65.

SVANBERG, O., et E. LINDÉN, 1979. *Ambio*, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, vol. 8, p. 206.

WEINTRAUB, L. et H.O. MOTTERN, 1965. *Industrial and Engineering Chemistry, Product, Research and Development*, American Chemical Society, Washington, vol. 4, p. 99.

ZITKO, V., 1974. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, vol. 12, p. 406.

ZITKO, V., 1974. *Association of Official Analytical Chemists. Journal*, vol. 57, p. 6.

ZITKO, V. et E. ARSENAULT, 1974. *Chlorinated Paraffins: Properties, Uses and Pollution Potential*, Technical Report No. 491, Fisheries and Marine Services, St. Andrews, N.-B.

ZITKO, V. et E. ARSENAULT, 1977. *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, Part 2, I.H. Suffet, éd., John Wiley and Sons, Inc., pp. 409-418.

NOTES

NOTES

POOR

QUALITY

ORIGINAL